

MANUFACTURE OF HIGH SILICON STEEL STRIP IN CONTINUOUS LINE

Patent number: JP62227032
Publication date: 1987-10-06
Inventor: ABE MASAHIRO; OKADA KAZUHISA; ARIIZUMI TAKASHI; YOSHINO MASAHIKO
Applicant: NIPPON KOKAN KK
Classification:
- **International:** C21D8/12; C23C10/28; C23C16/24; C23C16/54; C23C16/56
- **European:**
Application number: JP19860071488 19860328
Priority number(s): JP19860071488 19860328

Report a data error here

Abstract of JP62227032

PURPOSE: To continuously manufacture high silicon steel sheet having quality superior as electrical sheet, by permeating Si to carbon steel sheet by chemical vapor deposition method in nonoxidizing atmosphere contg. SiCl₄ and applying cooling process thereafter or rolling in magnetic field.
CONSTITUTION: Low carbon steel sheet manufactured by hot and cold rollings is charged in furnace of atmosphere of nonoxidizing gas such as Ar, N₂, H₂ contg. 5-35% SiCl₄ in mol fraction, and heated to 1,023-1,200 deg.C to permeate Si by chemical gas phase vapor deposition method. Next, it is heated to ≤1,400 deg.C in nonoxidizing gas atmosphere furnace free from SiCl₄ to uniformly diffuse permeated Si in steel sheet, then cooled in magnetic field, and warm rolled before or after or on the course thereof. Finally, insulating material such as magnesium phosphate is coated and baked on steel sheet surface. Or without cooling in magnetic field after Si diffusion, cooling after insulating film baking is carried out in magnetic field, or cooling in magnetic field is carried out by the method combining the two methods to easily and continuously manufacture high silicon electrical sheet.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-227032

⑬ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和62年(1987)10月6日

C 21 D 8/12
C 23 C 10/28
16/24
16/54
16/56

A-8417-4K
6554-4K
6554-4K
6554-4K
6554-4K

審査請求 未請求 発明の数 4 (全17頁)

⑮ 発明の名称 連続ラインにおける高珪素鋼帯の製造方法

⑯ 特 願 昭61-71488

⑰ 出 願 昭61(1986)3月28日

⑱ 発 明 者 阿 部 正 広 横浜市港南区日野3丁目4
⑲ 発 明 者 岡 田 和 久 横浜市保土ヶ谷区常盤台363
⑳ 発 明 者 有 泉 孝 横浜市磯子区磯子5-5-4-203
㉑ 発 明 者 吉 野 雅 彦 横浜市旭区希望ヶ丘133
㉒ 出 願 人 日本鋼管株式会社 東京都千代田区丸の内1丁目1番2号
㉓ 代 理 人 弁理士 吉原 省三 外1名

明 細 書

1 発明の名称 連続ラインにおける高珪素鋼帯の製造方法

2 特許請求の範囲

- (1) 鋼帯を、SiC₂をmol分率で5~35%含んだ無酸化性ガス雰囲気中で、化学気相蒸着法により1023~1200℃の温度で連続的に珪処理し、次いで、SiC₂を含まない無酸化性ガス雰囲気中でSiを鋼帯内に略均一に拡散させる拡散処理を施し、続く冷却過程において鋼帯を磁場中冷却するとともに、該磁場中冷却の前または後若しくは途中において、鋼帯を温間状態で圧延^{より}塑性加工することを特徴とする連続ラインにおける高珪素鋼帯の製造方法。
- (2) 鋼帯を、SiC₂をmol分率で5~35%含んだ無酸化性ガス雰囲気中で、化学気相蒸着法により1023~1200℃の温度で連続的に珪処理し、次いで、SiC₂

を含まない無酸化性ガス雰囲気中でSiを鋼帯内に略均一に拡散させる拡散処理を施し、続く冷却過程において鋼帯を磁場中冷却するとともに、該磁場中冷却の前または後若しくは途中において、鋼帯を温間状態で圧延^{より}塑性加工し、最終冷却後、絶縁皮膜コーティング及び焼付処理することを特徴とする連続ラインにおける高珪素鋼帯の製造方法。

(3) 鋼帯を、SiC₂をmol分率で5~35%含んだ無酸化性ガス雰囲気中で、化学気相蒸着法により1023~1200℃の温度で連続的に珪処理し、次いで、SiC₂を含まない無酸化性ガス雰囲気中でSiを鋼帯内に略均一に拡散させる拡散処理を施し、続く冷却過程の途中または冷却後、鋼帯を温間状態で圧延^{より}塑性加工し、最終冷却後、絶縁皮膜コーティング及び焼付処理し、続く冷却過程において磁場中冷却することを特徴とする連続ラインに

における高珪素鋼板の製造方法。

- (4) 鋼帯を、 SiCl_4 を mol 分率で 5~35% 含んだ無酸化性ガス雰囲気中で、化学気相蒸着法により 1023~1200℃ の温度で連続的に珪処理し、次いで、 SiCl_4 を含まない無酸化性ガス雰囲気中で Si を鋼帯内に略均一に拡散させる拡散処理を施し、続く冷却過程において鋼帯を磁場中冷却するとともに、該磁場中冷却の前または後若しくは途中において、鋼帯を温間状態で圧延に塑性加工し、最終冷却後、絶縁皮膜コーティング及び焼付処理し、続く冷却過程において磁場中冷却することを特徴とする連続ラインにおける高珪素鋼板の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、連続ラインにおける化学気相蒸着（以下、CVD と称す）法による高珪素鋼帯の製造方法に関する。

ので、これによれば加工性や形状不良の問題を生じることなく高珪素鋼板を得ることができる。

〔発明が解決しようとする問題点〕

この珪処理法は、五弓、阿部により提案され、三谷、大西らにより詳しく検討されたものであるが従来提案された方法はいずれも浸透処理時間が30分以上と長く、事実上連続ラインには適用できないという根本的な問題がある。また処理温度も1230℃程度と極めて高いことから浸透処理後の薄鋼板の形状が極めて悪く、加えて処理温度が高過ぎるためエッジ部が過加熱によつて溶解するおそれがあり、連続ラインでの安定通板が期待できない。

また、珪処理法では蒸着反応により鋼板面の Fe が FeCl_2 等の形で放散され、これによつて板厚が減少する。しかしこの種の処理では、雰囲気ガス濃度分布の不均一性等の原因で蒸着（膜厚）が不均一になり易く、この結果板厚の減り方にバラツキを生じ、板厚が幅方向、

〔従来の技術〕

電磁鋼板として高珪素鋼板が用いられている。この種の鋼板は Si の含有量が増すと鉄損が低減され、Si: 6.5% では、鉄損が 0 となり、最大透磁率もピークとなる等最も優れた磁気特性を呈することが知られている。

従来、高珪素鋼板を製造する方法として、圧延法、直接鋳造法及び珪処理法があるが、このうち圧延法は Si 含有量 4% 程度までは製造可能であるが、それ以上の Si 含有量では加工性が著しく悪くなるため冷間加工は困難である。また直接鋳造法、所謂ストリップキャストリングは圧延法のような加工性の問題は生じないが、未だ開発途上の技術であり、形状不良を起し易く、特に高珪素鋼板の製造は困難である。

これに対し、珪処理法は低珪素鋼を溶製して圧延により薄板とした後、表面から Si を浸透させることにより高珪素鋼板を製造するも

長手方向で不均一になり易いという問題がある。

本発明はこのような従来技術の欠点を改善するためになされたもので、珪処理法を用い、連続ラインにおいて短時間でしかも高品質の高珪素鋼帯を安定して製造することができる方法の提供を目的とする。

〔問題を解決するための手段〕

このため本発明の基本的特徴とするところは以下の通りである。

- (1) 鋼帯を、 SiCl_4 を mol 分率で 5~35% 含んだ無酸化性ガス雰囲気中で、化学気相蒸着法により 1023~1200℃ の温度で連続的に珪処理し、次いで、 SiCl_4 を含まない無酸化性ガス雰囲気中で Si を鋼帯内に略均一に拡散させる拡散処理を施し、続く冷却過程において鋼帯を磁場中冷却するとともに、該磁場中冷却の前または後若しくは途中において、鋼帯を温間状態で圧延に塑性加工することを特徴とする連続ライン

における高珪素鋼帯の製造方法。

- (2) 鋼帯を、 SiC_4 を mol 分率で 5~35 多含んだ無酸化性ガス雰囲気中で、化学気相蒸着法により 1023~1200℃ の温度で連続的に珪処理し、次いで、 SiC_4 を含まない無酸化性ガス雰囲気中で Si を鋼帯内に略均一に拡散させる拡散処理を施し、続く冷却過程の一部において鋼帯を磁場中冷却するとともに、該磁場中冷却の前または後若しくは途中において、鋼帯を温間状態で圧延^{より}に塑性加工し、最終冷却後、絶縁皮膜コーティング及び焼付処理することを特徴とする連続ラインにおける高珪素鋼帯の製造方法。
- (3) 鋼帯を、 SiC_4 を mol 分率で 5~35 多含んだ無酸化性ガス雰囲気中で、化学気相蒸着法により 1023~1200℃ の温度で連続的に珪処理し、次いで、 SiC_4 を含まない無酸化性ガス雰囲気中で Si を鋼帯内に略均一に拡散させる拡散処理を施し、続く

冷却過程の途中または冷却後、鋼帯を温間状態で圧延^{より}に塑性加工し、最終冷却後、絶縁皮膜コーティング及び焼付処理し、続く冷却過程において磁場中冷却することを特徴とする連続ラインにおける高珪素鋼帯の製造方法。

- (4) 鋼帯を、 SiC_4 を mol 分率で 5~35 多含んだ無酸化性ガス雰囲気中で、化学気相蒸着法により 1023~1200℃ の温度で連続的に珪処理し、次いで、 SiC_4 を含まない無酸化性ガス雰囲気中で Si を鋼帯内に略均一に拡散させる拡散処理を施し、続く冷却過程において鋼帯を磁場中冷却するとともに、該磁場中冷却の前または後若しくは途中において、鋼帯を温間状態で圧延^{より}に塑性加工し、最終冷却後、絶縁皮膜コーティング及び焼付処理し、続く冷却過程において磁場中冷却することを特徴とする連続ラインにおける高珪素鋼帯の製造方法。

以下、本発明の詳細を説明する。

本発明において、母材たる鋼帯（出発薄鋼帯）の成分組成は、特に限定はないが、優れた磁気特性を得るため以下のように定めるのが好ましい。

① 3~6.5% Si-Fe 合金の場合

C: 0.01% 以下、Si: 0~4.0%、Mn: 2% 以下、その他不可避不純物は極力低い方が望ましい。

② センダスト合金の場合

C: 0.01% 以下、Si: 4% 以下、Al: 3~8%、Ni: 4% 以下、Mn: 2% 以下、Cr、Ti などの耐食性を増す元素 5% 以下、その他の不可避不純物は極力低い方が望ましい。

鋼帯は熱間圧延-冷間圧延により得られるものに限らず、直接鍛造・急冷凝固法により得られたものでもよい。

なお、上述したように鋼帯は CVD 処理により板厚が減少するものであり、このため最終製品板厚に対し減少板厚分を付加した板厚

のものをを用いる必要がある。

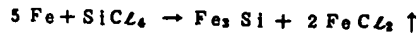
本発明は、このような鋼帯に CVD 法による珪処理-拡散処理を施すことにより高珪素鋼帯を得るものである。

第 1 図は本発明法を実施するための連続処理ラインを示すもので、(1)は加熱炉、(2)は CVD 処理炉、(3)は拡散処理炉、(4)は冷却炉である。

鋼帯 S は加熱炉 (1) で CVD 処理温度またはその近傍まで無酸化加熱された後、CVD 処理炉 (2) に導かれ、 SiC_4 を含む無酸化性ガス雰囲気中で CVD 法による珪処理が施される。 SiC_4 を含む無酸化性ガスとは、中性或いは還元性ガスを意味し、 SiC_4 のキャリアガスとしては Ar, N₂, He, H₂, CH₄ 等を使用することができる。これらキャリアガスのうち、排ガスの処理性を考慮した場合、H₂, CH₄ 等は HCl を発生させその処理の必要性が生じる難点があり、このような問題を生じない Ar, He, N₂ が望ましく、さらに材料の選

化を防止するという観点からすればこれらのうちでも特に Ar, He が最も好ましい。

CVD 処理における鋼帯表面の主反応は、



である。Si 1 原子が鋼帯面に蒸着して Fe_5Si 層を形成し、Fe 2 原子が FeCl_2 となり、 FeCl_2 の沸点 1023°C 以上の温度において気体状態で鋼帯表面から放散される。したがって Si 原子量が 28.086、Fe 原子量が 55.847 であることから、鋼帯は質量減少し、これに伴い板厚も減少することになる。ちなみに、Si 3% 鋼帯を母材とし、CVD 処理で Si 6.5% 鋼帯を製造すると、質量は 8.7% 減少し、板厚は約 7.1% 減少する。

従来法において CVD 処理に時間がかかり過ぎるのは、その CVD 処理条件に十分な検討が加えられていなかったことによるものと考えられる。本発明者等が検討したところでは、CVD 処理を迅速に行うための要素には次のようなものがあることが判った。

と所謂カーケンダールボイドと称する大きなボイドが生成し易い。このボイドは SiCl_4 濃度が 15% 程度まではほとんど見られないが、15% を超えると生成しはじめる。しかし、 SiCl_4 濃度が 35% 以下では、ボイドが生成しても CVD 処理に引き続き行われる拡散処理によりほぼ完全に消失させることができる。換言すれば SiCl_4 濃度が 35% を超えるとボイドの生成が著しく、拡散処理後でもボイドが残留してしまう。第 12 図は SiCl_4 20% の雰囲気中 CVD 処理した直後の鋼帯断面を示すもので、蒸着層にはボイドがみられる。第 13 図はこの鋼帯を $1200^\circ\text{C} \times 20 \text{ min}$ の拡散処理した後の断面を示すものであり、CVD 処理直後のボイドはほぼ完全に消失している。これに対し第 14 図は SiCl_4 40% で CVD 処理し、その後拡散処理した鋼帯の断面を示すもので、ボイドが層状に残留していることが判る。

CVD 処理温度は $1023 \sim 1200^\circ\text{C}$ の範囲

① 雰囲気ガス中の SiCl_4 濃度の適正化。

② 処理温度の適正化。

③ SiCl_4 の鋼帯表面への拡散及び FeCl_2 の鋼帯表面からの放散の促進。

このため本発明では CVD 処理における雰囲気ガス中の Si 濃度及び処理温度を規定するものである。

まず、CVD 処理における無酸化性ガス雰囲気中の SiCl_4 濃度を mol 分率で 5~35% に規定し、このような雰囲気中で鋼帯を連続的に CVD 処理する。

雰囲気中の SiCl_4 が 5% 未満であると期待する Si 富化効果が得られず、また、例えば鋼帯の Si を 1.0% 富化するために 5 分以上も必要となる等、処理に時間がかかり過ぎ、連続プロセス化することが困難となる。

一方、 SiCl_4 を 35% を超えて含有させても界面における反応が律速になり、それ以上の Si 富化効果が期待できなくなる。

また CVD 処理では、 SiCl_4 濃度が高いほ

とする。CVD 処理反応は鋼帯表面における反応であるから、この処理温度は厳密には鋼帯表面温度である。

CVD 処理による反応生成物である FeCl_2 の沸点は 1023°C であり、この温度以下では FeCl_2 が鋼帯表面から気体状態で放散されず、鋼帯表面に液体状に付着して蒸着反応を阻害してしまう。本発明者らが行った基礎実験の結果では、この FeCl_2 の沸点を境に、単位時間当りの Si の富化割合が著しく異なり、 1023°C 以下では蒸着速度が小さいため連続プロセスへの適用は困難である。このため処理温度の下限は 1023°C とする。

一方、上限を 1200°C と規定する理由は次の通りである。 Fe_5Si の融点は、第 4 図に示す Fe-Si 状態図から明らかなように 1250°C であるが、発明者等の実験によれば、 1250°C より低い 1230°C 程度で処理した場合でも、鋼帯表面が部分的に溶解し、また、鋼帯エッジ部分が過加熱のため溶解する。このように

1250℃以下でも鋼帯が溶解するのは、鋼帯表面ではFe₃Si相当のSi濃度14.5%以上にSiが蒸着されているためであると推定される。これに対し処理温度が1200℃以下であれば鋼帯表面は溶解は全く認められず、また、エッジの過加熱も、鋼帯中心部の平均温度を1200℃とすることで、1220℃程度におさえることが可能であり、微量な溶解で済むことが実験的に確認できた。以上の理由から、CVD処理温度は1023℃～1200℃と規定する。

以上のようにしてCVD処理された鋼帯Sは、引き続き拡散炉(3)に導かれSiC₄を含まない無酸化性ガス雰囲気中で拡散処理される。すなわち、CVD処理直後では、鋼帯表面近くはSi濃度が高く、中心部分では母材Si濃度のままであり、これを均熱・拡散処理し均一Si濃度とする必要がある。

この拡散処理は、鋼帯表面を酸化させない為、無酸化雰囲気中で行う必要があり、ま

鋼帯(S)を磁場中に通板し、磁場中冷却を実施する。

鋼帯(S)はキュリー点以下の温度において磁場の影響を受け、磁場中冷却はこのキュリー点以下の温度で実質的な効果を発揮する。特に、磁場中冷却を鋼帯温度がA₂変転点を通る際に行うことにより著しく磁気特性が向上する。第15図は珪素鋼板の板温と磁場中冷却効果との関係を示すもので、例えば6.5wt% Si鋼帯の場合、温度t₁がキュリー点、温度t₂がA₂変転点であり、磁場中冷却は通常温度t₁より高目の温度T₂(例えば750℃)から開始され、温度t₂を通過して温度T_Fで終了する。

第16図ないし第18図は磁場中冷却設備の一構成例を示すもので、冷却炉に設けられる磁場印加用コイル(8)を中空の銅管(9)により構成し、この銅管(9)内に冷却媒体10を通すことにより、磁場印加用コイル(8)内を通板する鋼帯(S)に磁場を印加しつつコイル内側面か

た高温で行うほど処理時間が少なくて済む。

この拡散処理は、一定温度で行つてもよいが、第4図のFe-Si状態図から判るように、拡散の進行とともに鋼帯表層部のSi濃度が減少しその融点が高くなることから、拡散の進行に伴い鋼帯を溶解させない程度に徐々に昇温させる(例えば複数段階で昇温させる)ことにより、拡散を促進させることができる。例えば6.5% Si鋼の場合、エッジ部の過加熱を考慮しても1400℃までの昇温が可能である。

このような拡散処理後、鋼帯Sは冷却炉(4)で冷却され、しかる後捲取られるが、本発明ではこの冷却過程において鋼帯を磁場中冷却するとともに、この磁場中冷却前または磁場中冷却後若しくは磁場中冷却の途中において、鋼帯(S)を温間状態で圧延に^{より}塑性加工する。

珪素鋼板は磁場中冷却を行うことによりその磁気特性が著しく向上することが知られており、本発明では冷却過程の一部において鋼

ら放射冷却を行うようにしている。なお、前記銅管(9)の外表面には絶縁皮膜11(SiO₂等)が形成される。

前記冷却媒体としては、水を用いることもできるが、電気的な問題がある場合、例えば絶縁性の大きいフッ素系不活性液体を使用することもできる。

第19図は他の構成例を示すもので、磁場印加用コイル(8)の鋼帯出側位置に冷却ガスをコイル内部に供給するためのノズル12を設け、さらに、磁場印加用コイル(8)の上部及び下部に冷却ガス導入ダクト13及びフード14を設けファン15により冷却ガスをコイル外側に供給するよう構成したものである。

第20図は第16図ないし第18図に示す方式の装置において、磁場印加用コイル(8)の間隔(銅管の間隔)を鋼帯(S)の入側から出側にかけて^{或いは段階的に}順次密にすることにより均一な冷却と磁場冷却効果の向上を図るようにしたものである。すなわち、~~そのようなコイル内で~~

冷却体たるコイルが密であるほど鋼帯の冷却速度が大きく、このため、このようなコイル内で鋼帯(S)を通板させることにより、同図に示すように鋼帯(S)を一定速度で冷却することが可能であり、これによつて板厚方向に均一な冷却を行うことができ、この結果変態をスムーズに移行させ優れた磁気特性が得られる。また、コイルが密であるほど鋼帯に強磁場をかけることができるが、上述したように、鋼帯はキューリー点以下の低温域、特に A_2 変態点で磁場の影響を強く受けるものであり、このため低温側でコイルを密にし、少なくとも上記 A_2 変態点通過時に強磁場をかけることにより大きな磁場中冷却効果を得ることができる。

なお場合によつては、上記とは逆に磁場印加用コイル(8)の間隔を鋼帯(S)の入側で密にし、出側に向つて順次疎にするような構造を採ることもできる。このような構造では、鋼帯の急冷が可能であり、また少なくとも鋼帯

が A_2 変態点を通過するまでコイルを比較的密なものとしておくことにより、大きな磁場中冷却効果も確保することができる。

さらに本発明では、このような磁場中冷却の前または後、若しくは途中において鋼帯(S)を圧延により塑性加工する。

上述したようにCVD処理では蒸着反応により鋼帯面のFeが $FeCl_2$ の形で放散され、その分板厚が減少することになるが、CVD処理炉(2)内での雰囲気ガス濃度分布の不均一によりSi蒸着が不均一になり易く、このため、CVD処理—拡散処理後の鋼帯(S)は幅方向、長手方向で板厚にバラツキを生じている。そこで本発明では温間状態にある鋼帯(S)に圧延(スキンプラス圧延または通常圧延)を施すことにより、板厚を均一化するものであり、かかる圧延により形状矯正と表面粗さの調整も合せて行うことができる。なお、圧延はスキンプラス圧延のような軽圧下ではなく、板厚の減少を目的としてより大きな圧下量(通常

の圧延)で行つてもよい。本発明は高純素鋼帯を製造対象とするもので、このため鋼帯(S)の温度が200~600℃程度の温間状態で圧延を行う。すなわち鋼帯温度が200℃未満では所望の塑性加工性が得られない。

この圧延による塑性加工は、前記磁場中冷却の前または後、若しくは途中のいずれで行つてもよい。前述したように、磁場中冷却は、鋼帯温度が A_2 変態点(6.5%Si鋼の場合には約300℃)を通過する際に磁場を印加しておくことにより磁気特性向上効果:が特に大きい性質があり、したがつて冷却過程において鋼帯温度が少なくともこの A_2 変態点を通過する際に磁場中冷却が行われるよう、磁場中冷却と圧延による塑性加工を組み合わせることが好ましい。両処理の組み合わせとしては、例えば次のようなものが考えられる。

①	—	拡散処理	—	初期冷却	—	磁場中冷却	—	スキンパス 圧延	—	最終冷却	—	冷間捲取
②	—	,	—	,	—	,	—		—		—	温間捲取
③	—	,	—	,	—	スキンパス 圧延	—	磁場中冷却	(—最終冷却)	—	冷間捲取	
				(600~400℃程度 まで冷却)								
④	—	,	—	,	—	,	—		—		—	温間捲取
				(600~400℃程度 まで冷却)								
⑤	—	,	—	,	—	磁場中冷却	—	スキンパス 圧延	—	磁場中冷却	(—最終冷却)	— 冷間捲取
⑥	—	,	—	,	—	,	—	,	—	,	—	温間捲取

鋼帯(S)は通常、常温ないし300℃までの温間状態で巻取られ、一般にSi含有量が多く(例えば4.0%以上)、板厚が比較的厚い鋼帯は温間で捲取ることが好ま^{しく}、この場合には上記②、④、⑥のように、磁場中冷却、~~スキンパス~~圧延後、温間状態で捲取られる。

第3図は磁場中冷却及び圧延^{による}塑性加工を行うための冷却炉の具体的な構造例を示すもので、冷却炉(4)の途中には中間室(41)が設けられ、この中間室(41)にスキンパスミル(42)が配設されている。この中間室前段の前部冷却室(41)内には磁場印加用コイル(8)が配設されている。このような設備により、例えば上記①、②の工程を実施する場合、拡散炉(3)を出た鋼帯(S)は冷却炉(4)の前部冷却室(41)で所定の温度まで冷却された後、引き続き磁場印加用コイル(8)中を通板することにより温間状態まで磁場中冷却され、次いで中間室(41)のスキンパスミル(42)で圧延され、最終冷却されることなく温間状態でそのまま捲取られるか、或いは引き

続き後部冷却室(42)で室温まで冷却された後、捲取られる。

なお、実ラインにおいては~~スキンパス~~ミルの上流に板厚計、プロフィール計を設け、これによる板厚、板計状の検出に基づき~~スキンパス~~ミルが制御される。

また本発明では、上記拡散処理—冷却及び圧延^{による}塑性加工後、鋼帯に連続的に絶縁被膜コーティングを施し、焼付処理後捲取ようにすることができる。第2図はこのための連続処理ラインを示すもので、(6)はコーティング装置、(7)は焼付炉である。

電磁鋼板は通常積層状態で使用され、この場合積層される各鋼板はそれぞれ絶縁される必要がある。このため電磁鋼板には絶縁被膜コーティングが施される。

Si含有量が4.0%以上の鋼帯は、常温状態ではぜい性材料であり、ほとんど塑性変形しない。このため絶縁皮膜コーティングをCVD処理ラインと別ラインで行った場合、コイルの捲戻し、捲取り時に鋼帯が破断するおそれがある。そこで、本発明は拡散処理—冷却及び圧延による塑性加工後、鋼帯(S)にコーティング装置(6)で絶縁塗料を塗布し、次いで塗装焼付炉(7)で焼付処理する。

絶縁塗料としては、無機系、有機系の適宜なものを用いることができる。無機系塗料としては、例えばリン酸マグネシウム、無水クロム酸、シリカゾル等が、また有機系塗料としてはプラスチック樹脂等が用いられる。塗料はロールコート方式、スプレー方式等により鋼帯(S)に塗布され、無機系塗料の場合には約800℃程度、有機系塗料の場合には200~300℃程度で焼付処理する。

以上のような絶縁被膜コーティング—焼付処理を行う場合、磁場中冷却を行う時期が問

題となる。すなわち、コーティング後の焼付処理では塗膜を700℃以上の高温で焼付ける場合があり、このように高温焼付を行うと、仮に前工程たるCVD処理—拡散処理後の冷却において磁場中冷却を行つてもその効果が消失してしまう。

したがって絶縁被膜コーティング—焼付処理を伴う工程では、磁場中冷却を、塗装焼付温度等に応じ、拡散処理後の冷却過程または焼付処理後の冷却過程で行うことができる。磁場中冷却の効果が消失する再加熱温度は約650℃前後とされており、このため焼付処理温度が650℃以上の場合には焼付処理後の冷却過程で、また焼付処理温度が650℃未満の場合にはCVD処理—拡散処理後の冷却過程でそれぞれ磁場冷却を行うようにすることが好ましい。

一般に、無機系塗料を焼付ける場合には、鋼帯を800℃程度まで加熱し、したがってこの場合にはコーティング前に磁場中冷却し

ても意味がなく、焼付処理後の冷却過程で磁場冷却することが好ましい。また有機系塗料の場合には200℃~300℃程度の焼付温度で済み、この場合にはCVD処理—拡散処理後の冷却過程で磁場中冷却を実施することができる。

また、磁場冷却は、場合によつてはCVD処理—拡散処理後の冷却過程とコーティング—焼付処理後の冷却過程の両方で行うことができる。

このような絶縁皮膜コーティング—焼付処理を伴う連続プロセスにおける磁場中冷却と圧延による塑性加工の組み合わせとしては、例えば次のようなものが考えられる。

- [illegible]

CVD処理速度を鋼帯の連続処理を可能ならしめるまで高めるには、上述したように雰囲気ガス中のSiCl₄濃度と処理温度の適正化を図ることが必要であるが、これに加え鋼帯表面へのSiCl₄拡散とFeCl₃の鋼帯表面からの放散とを促進することによりCVD処理速度をより高めることが可能となる。

従来では、CVD処理で反応ガスを大きく流動させると、蒸着層にボイドが発生し、また蒸着層の純度も低下するとされ、このためガス流動は必要最小限にとどめるという考え方が定着していた。しかし本発明者等の研究では、このようにガス流動が抑えられることにより、反応ガスの母材界面への拡散移動、及び反応副生成物の界面表層からの離脱がスムーズに行われず、このため処理に長時間を要すること、さらにはガス流動が抑えられるためCVD処理炉内の反応ガス濃度に分布を生じ、この結果蒸着膜厚の不均一化を招くことが判つた。

そして、このような事実に基づきさらに検討を加えた結果、CVD処理炉において吹込ノズルにより雰囲気ガスを被処理材に吹付け、或いはファン等により雰囲気を強制循環させることによりSiCl₄の鋼帯表面への拡散及び反応生成物たるFeCl₃の鋼帯表面からの放散を著しく促進し、高い蒸着速度でしかも蒸着膜の不均一化を抑えつつCVD処理できるとが判つた。

このようなCVD処理性の向上は、吹付ノズルにより雰囲気ガスを鋼帯表面に吹付ける方法が特に有効である。第5図はこのノズル吹付方式による実施状況を示すもので、CVD処理炉(2)内に鋼帯(3)に面して吹付ノズル(5)が配置され、鋼帯表面にSiC₄を含む雰囲気ガスが吹付けられる。第6図(イ)及び(ロ)は、吹付ノズル(5)による吹付状況を示すもので、(イ)に示すように鋼帯面に対して直角に、或いは(ロ)に示すように斜め方向から吹付けることができる。

このようなノズル吹付による単位時間当りの Si 富化割合は、ガスの鋼帯表面に対する衝突流速の増大に比例して大きくなるが、流速を過剰に大きくしても界面における反応律速となるためそれ以上の Si 富化効果は期待できない。一般的には 5 Nm/sec 以下の流速で十分な効果が得られる。

なお、前記加熱炉(1)では無酸化加熱が行われるものであり、このため電気間接加熱、誘導加熱、ラジアントチューブ間接加熱、直火還元加熱等の加熱方式を単独または適当に組み合わせた加熱方法が採られる。なお、間接加熱方式を採る場合、加熱に先立ち電気洗浄等の前処理が行われる。前処理を含めた加熱方式として例えば次のようなものを採用できる。

- ①前処理—〔予熱〕—電気間接加熱（または誘導加熱）
- ②前処理—〔予熱〕—ラジアントチューブ加熱—電気間接加熱（または誘導加熱）
- ③〔予熱〕—直火還元加熱—電気間接加熱（または誘導加熱）

を行わないで CVD 処理した場合、また B がノズル吹付法、すなわち第 5 図に示すように昇陽気ガスを鋼帯面に 0.5 m/s の流速で吹き付けつつ CVD 処理した場合を示す。なお、Si 富化割合とは、母材当初の Si 濃度に対する CVD 処理—拡散処理後の Si 増加分を示す。

これによれば、SiC₄ 濃度 5 % 以上、CVD 処理温度 1023°C 以上において大きな Si 富化効果が得られている。また同じ条件でも、吹付ノズルにより昇陽気ガスを吹付ける方法の場合、単に昇陽気中で鋼帯を通板せしめる場合に比べ格段に優れた Si 富化効果（CVD 処理性）が得られていることが判る。

第 9 図は同様の CVD 処理炉—拡散処理炉を用い、昇陽気法 A とノズル吹付法 B の蒸着時間と鋼帯中 Si 濃度（拡散処理後の Si 濃度）との関係を、Si : 3 %、板厚 0.5 mm の鋼帯を SiC₄ 濃度 21 %、処理温度 1150°C で CVD 処理した場合について調べたものである。なお、ノズル吹付法では、スリットノズルによ

④前処理—〔予熱〕—ラジアントチューブ間接加熱（セラミックラジアントチューブ方式）

⑤〔予熱〕—直火還元加熱

また、冷却炉(4)での冷却方式に特に限定はなくガスジェット冷却、ミスト冷却、放射冷却等の各種冷却方式を単独または組合せた形で採用することができる。

本発明は、6.5 % Si 鋼帯のような珪素含有量が極めて高い鋼帯の製造に好適なものであることは以上述べた通りであるが、従来、圧延法で製造する場合に変形が多く歩留りが悪かつた Si : 2~4 % 程度の高珪素鋼帯も容易に製造できる利点がある。

〔実施例〕

○実施例—1

小型の CVD 処理炉—拡散処理炉を用い、CVD 処理性に対する SiC₄ 濃度及び CVD 処理温度の影響を調べた。その結果を第 7 図及び第 8 図に示す。

図中、A が昇陽気法、すなわちノズル吹付

り鋼帯に対し垂直方向から 0.2 Nm/sec の流速で昇陽気ガスを吹付けた。同図から判るように、6.5 % Si 鋼とするために昇陽気法 A では 7 分かかるのに対し、ノズル吹付法 B では 1.5 分で処理することができた。

第 10 図はノズル吹付法における衝突ガス流速と鋼帯の Si 富化割合（拡散処理後の割合）との関係を示すものであり、所定レベルまでは衝突ガス流速に比例して鋼帯の Si 富化割合が増大している。

○実施例—2

第 1 図に示す連続プロセスで板厚 0.35 mm 、板幅 900 mm 、Si 3.5 % 含有鋼帯を母材とし、ラインスピード 25 mpm で Si : 6.5 % 含有鋼帯を製造した。なお、CVD 処理炉では、吹付ノズル方式により Ar をキャリアガスとした SiC₄ 濃度 20 mol % の昇陽気ガスを、鋼板に対し 0.3 Nm/sec のガス流速で吹き付けた。第 11 図はこの場合の熱サイクルを示すもので、本実施例では拡散処理時に 1200°C から

1320℃の2段昇熱を実施した。この結果、 $W_{10/50} : 0.55 \text{ W/kg}$ という極めて低鉄損の良質な6.5% Si 鋼帯を製造できた。

○実施例-3

CVD処理-拡散処理後の鋼帯をその冷却過程で磁場冷却し、その磁気特性を調べた。第21図はその結果を示すもので、図中①が磁場冷却をかけない場合、②が均等ピッチで巻き付けたコイルにより300eの磁場をかけた場合、③が第20図に示す装置により同図に示すように段階的に磁場を強くして磁場冷却した場合をそれぞれ示しており、特に A_6 変態点通過前後に強磁場がかかるようにした第20図の方式により磁場冷却を実施することにより極めて優れた磁気特性が得られていることが判る。

○実施例-4

第1図に示す連続プロセスに第3図のスキンプスミルを組み込んだプロセスラインにおいて、板厚0.33mmのSi 3.5%含有鋼帯を母材

とし、25mpmのラインスピードにより、目標板厚0.30mm、幅900mmのSi 6.5%含有鋼帯を製造した。この際、次の4条件によりそれぞれ鋼帯を製造した。

- A) CVD処理を、Ar 80%、SiCL₄ 20%の雰囲気中で実施し、スキンプス圧延を実施しない。
- B) A)と同様のCVD処理を行いスキンプス圧延を実施。
- C) CVD処理を、Ar 80%、SiCL₄ 20%の反応ガスをノズル吹付法で鋼帯に対し0.3 Nm/sのガス流速で衝突させることにより実施し、スキンプス圧延を実施しない。
- D) CVD処理をC)と同様に行い、スキンプス圧延を実施。

第1表は、これらの各ケースのサンプルについて板厚偏差(目標板厚に対する増減)及び表面粗さを測定した結果を示したもので、スキンプス圧延を実施することにより板厚が精度良く均一化していることが判る。

第 1 表

No	CVD処理	スキンプス圧延	板幅方向板厚偏差
A	雰囲気法	無	+0.015~0.007
B	"	有	+0.005~0.005
C	ノズル吹付法	無	+0.007~0.005
D	"	有	+0.003~0.003

板長手方向板厚偏差	ブライト仕上	ダル仕上
	Rz	Rz
+0.025~0.015	3.2 μm	3.2 μm
+0.007~0.007	0.7 μm	4.5 μm
+0.015~0.015	1.7 μm	1.7 μm
+0.005~0.005	0.5 μm	4.5 μm

〔発明の効果〕

以上述べた本発明によれば連続ラインにおいて短時間でCVD処理を行うことができ、

また1200℃以下の温度でCVD処理を行うため鋼帯の形状不良やエッジ部溶解等の問題を生じさせることがなく、しかも優れた磁気特性を有し且つ板厚が均一な鋼帯を得ることができ、このようなことから、ラインの長大化を招くことなく高品質、高磁気特性の高珪素鋼帯を能率的に製造することができる。

4 図面の簡単な説明

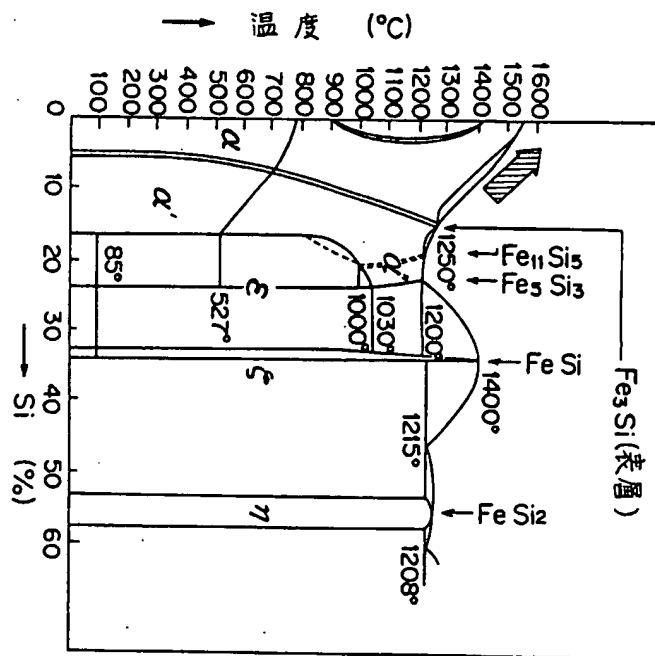
第1図及び第2図はそれぞれ本発明法を実施するための連続処理ラインを示す説明図である。第3図は第1図及び第2図における冷却炉の具体的構成例を示す説明図である。第4図はFe-Si系状態図である。第5図及び第6図(イ)、(ロ)はノズル吹付方式によるCVD処理状況を示すもので、第5図は全体説明図、第6図(イ)及び(ロ)はそれぞれノズル吹付方法を示す説明図である。第7図はCVD処理におけるガス中SiCL₄濃度と鋼帯Si富化割合との関係、第8図は

CVD処理温度と鋼帯Si富化割合との関係をそれぞれ示すものである。第9図は本発明におけるSi蒸着時間と鋼帯中Si濃度との関係を、昇圧気法及びノズル吹付法で比較して示したものである。第10図はノズル吹付法によるCVD処理において、昇圧気ガスの鋼帯に対する衝突ガス流速と鋼帯Si富化割合との関係を示すものである。第11図は本発明実施例における処理熱サイクルを示すものである。第12図ないし第14図は本発明材及び比較材たる鋼帯断面の金属組織を示す顕微鏡拡大写真であり、第12図はSiC_L:20%の昇圧気でCVD処理した直後の組織、第13図はその鋼帯を拡散熱処理した後の組織、第14図はSiC_L:40%でCVD処理し、その後拡散処理した後の組織を示している。第15図は珪素鋼板の板温と磁場中冷却効果との関係を示すものである。第16図ないし第18図は磁場中冷却設備の一構成例を示すもので、第16図は斜視図、第17図はコイルの断面

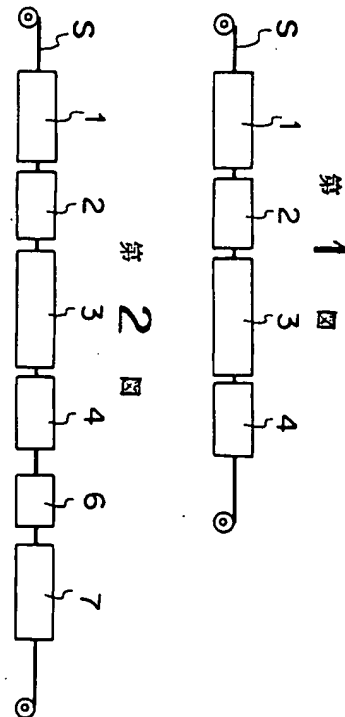
図、第18図はコイルを構成する鋼管の断面図である。第19図は磁場中冷却設備の他の構成例を示す説明図である。第20図は磁場中冷却の好ましい設備及びこれによる磁場中冷却方法を示す説明図である。第21図は磁場冷却した場合の磁気特性を、単純冷却の場合と比較して示すものである。

図において、(1)は加熱炉、(2)はCVD処理炉、(3)は拡散処理炉、(4)は冷却炉、(6)はコーティング装置、(7)は焼付炉、(8)は磁場印加用コイル、(9)はスキンプスミル、(S)は鋼帯である。

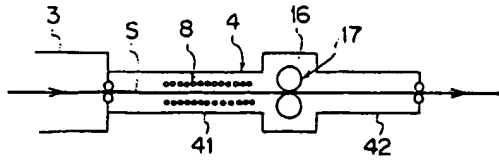
特許出願人	日本鋼管株式会社
発明者	阿部正広
同	岡田和久
同	有泉孝
同	吉野雅彦



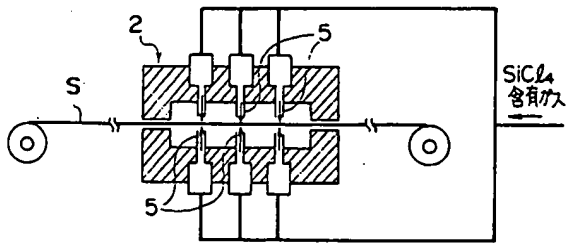
第4図



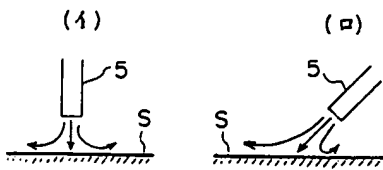
第 3 圖



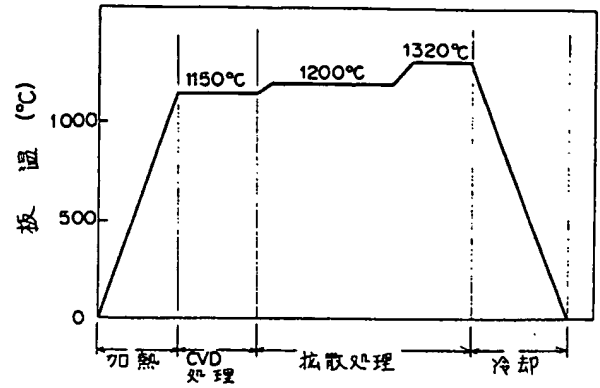
第 5 圖



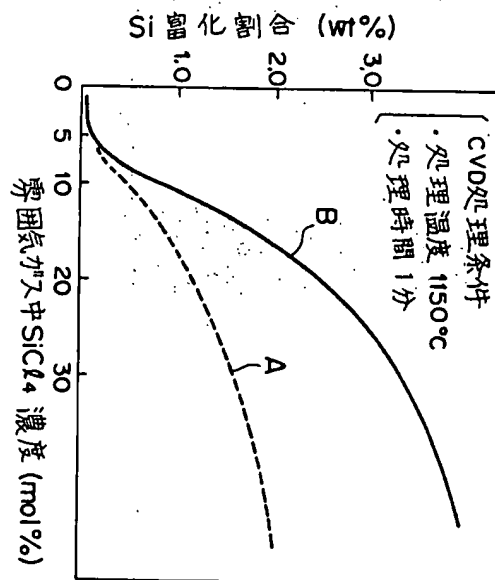
第 6 圖



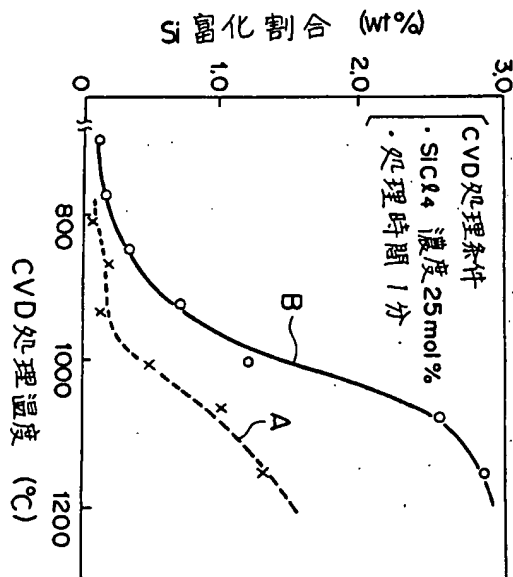
第 11 圖



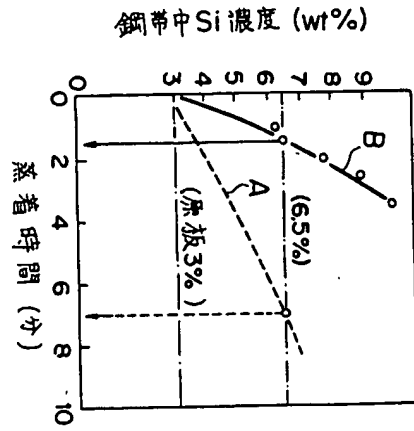
第 7 圖



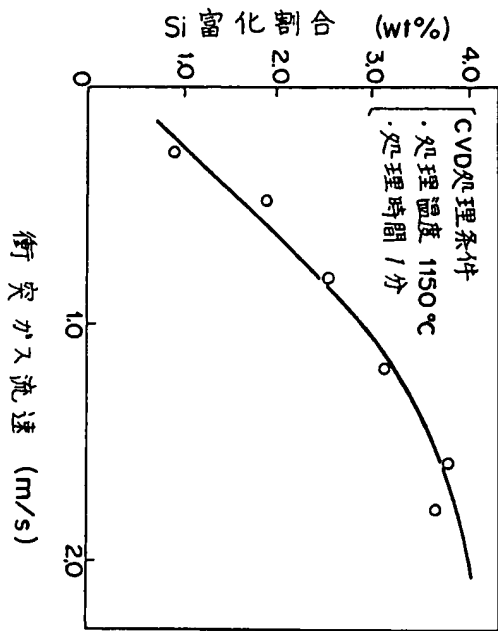
第 8 圖



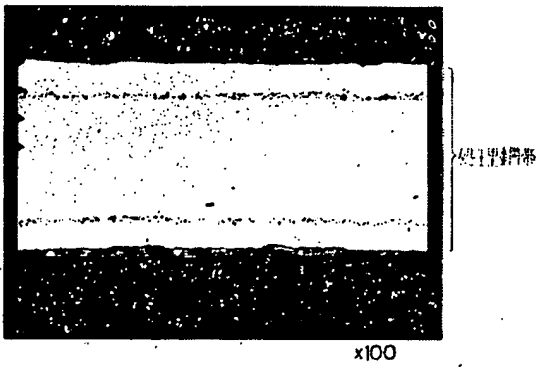
第 9 図



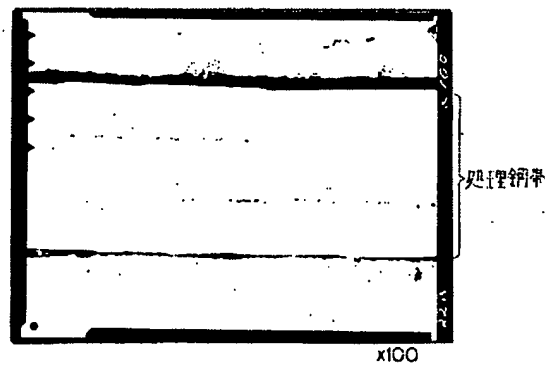
第 10 図



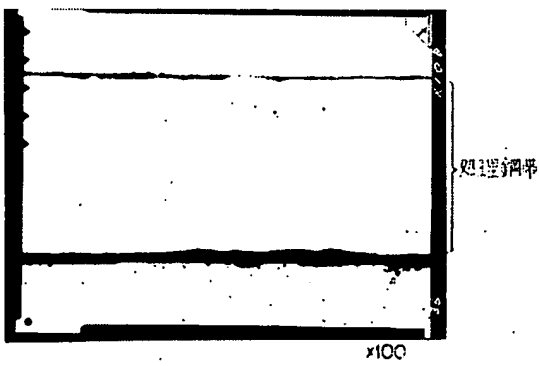
第 12 図



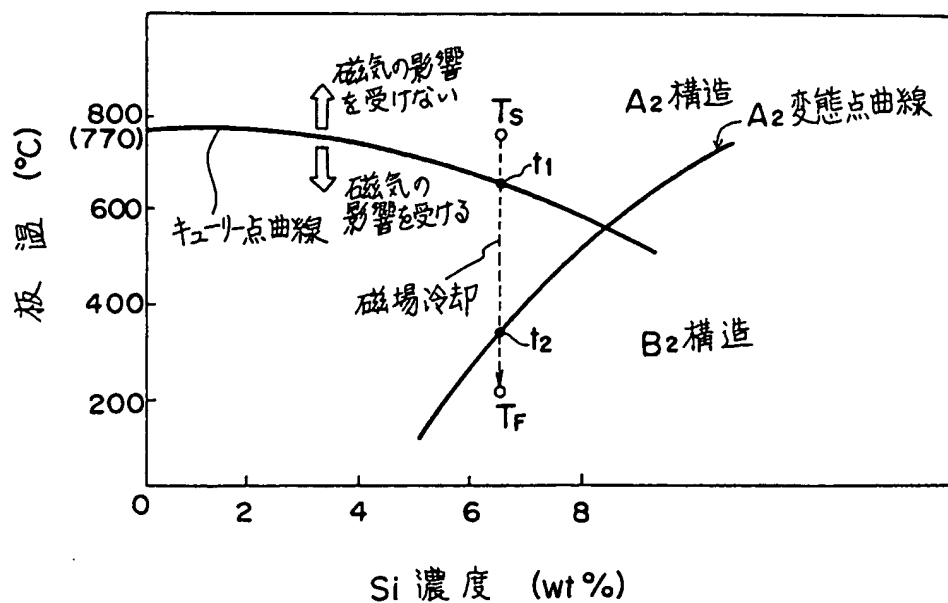
第 14 図



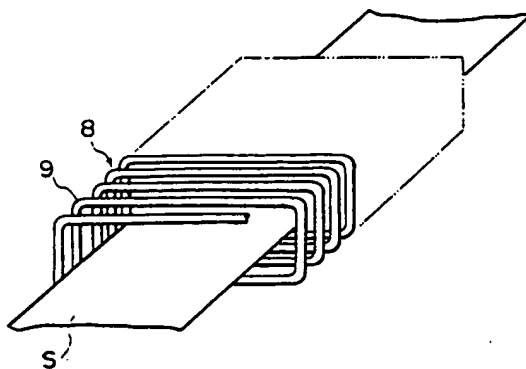
第 13 図



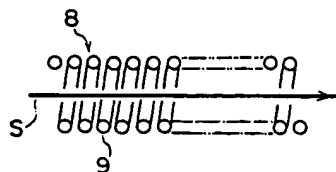
第 15 図



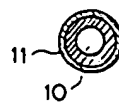
第 16 図



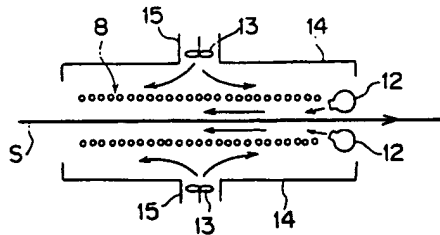
第 17 図



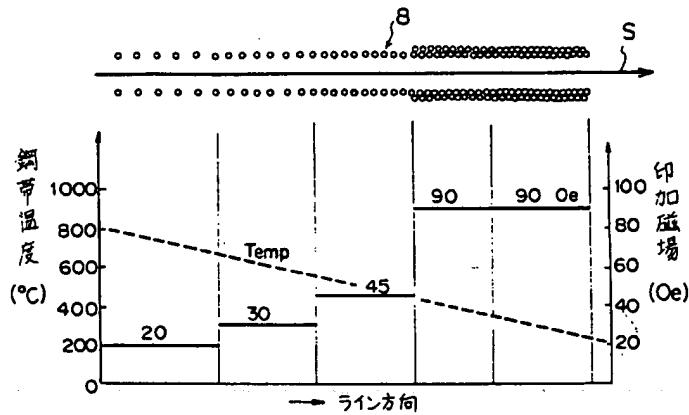
第 18 図



第 19 図



第 20 図



手 続 補 正 書 (自発)

昭和 61 年 6 月 25 日

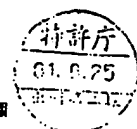
特許庁長官 宇賀 道 郎 殿
(特許庁審判官 殿)

1. 事件の表示
昭和 61 年 特 許 願 第 71488 号
2. 発明の名称
連続ラインにおける高珪素鋼帯の製造方法
3. 補正をする者
事件との関係 特 許 出 願 人
(412) 日本鋼管株式会社

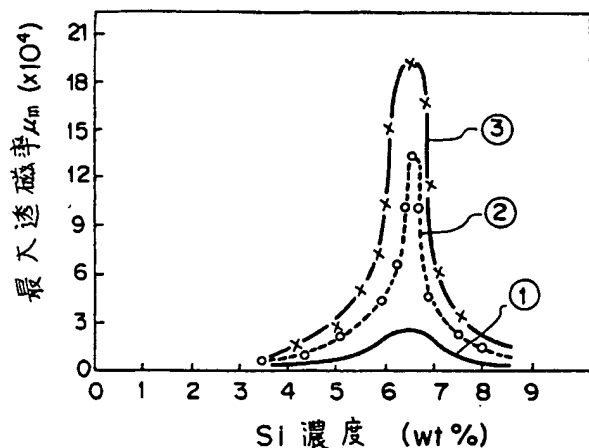
4. 代 理 人
東京都中央区銀座 3 丁目 5 番 12 号
サエデヤ本館 電話 (562) 4031 (代店)
(6824) 吉 原 省 三



5. 補正命令の日付
昭和 61 年 月 日
6. 補正の対象
明細書中発明の詳細な説明の欄
7. 補正の内容
別 紙 の と お り



第 21 図



補 正 内 容

- 1 本願明細書中第24頁5行目中「板計状」
とあるを「板形状」と訂正する。
- 2 同書第31頁14行目末尾に「採用できる。」
とあるを「採用できる。」と訂正する。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.